

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P. V. n° 990.898

Classification internationale



N° 1.410.868

C 08 f

Nouveaux catalyseurs de polymérisation des oléfines.

Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 9 octobre 1964, à 14<sup>h</sup> 28<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 août 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 37 de 1965.)

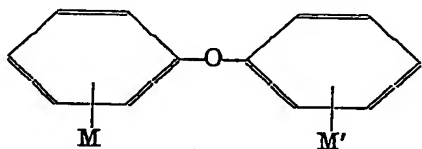
(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 10 octobre 1963, sous le n° 315.380 aux noms de MM. Harry Wesley COOVER Jr et Marvin Anthony Mc CALL.)

La présente invention est relative à de nouveaux catalyseurs et à un procédé perfectionné de polymérisation du propylène et des hydrocarbures  $\alpha$ -monooléfiniques supérieurs en produits solides, très denses et très cristallins, procédé qui utilise les dits catalyseurs.

Suivant l'invention, on polymérise facilement les hydrocarbures oléfiniques contenant au moins trois atomes de carbone, soit seuls, soit mélangés, quand on effectue la polymérisation en présence d'une composition catalytique formée de :

1° Un composé d'un métal de transition d'un des groupes IV-b à VI-b de la Classification Périodique des Éléments et de :

2° un composé de formule suivante :



dans laquelle M désigne :

- a. Un métal alcalin,
- b. Le groupe  $AlR_2$ , ou
- c. Le groupe  $Li, AlR_3$  et M' désigne :

a. Un atome d'hydrogène ;

b. Un métal alcalin ;

c. Le groupe  $AlR_2$ , ou

d. Le groupe  $Li, AlR_3$ , R désignant un radical alcoyle ayant jusqu'à dix atomes de carbone et, plus avantageusement, jusqu'à huit atomes de carbone.

Les composés de métaux de transition du système catalytique ci-dessus sont ceux qu'on utilise généralement dans la polymérisation des hydrocarbures oléfiniques et ce sont les alcoxydes, les alcoxyhalogénures, les halogénures et les oxyhalogénures des métaux des groupes IV-b à VI-b. On peut utiliser des composés de métaux de transition dans lesquels les métaux sont à leur valence maximale ou à une valence inférieure. On préfère

utiliser les chlorures de titane, à savoir le tétrachlorure, le bichlorure de titane et, plus particulièrement, le trichlorure de titane.

Les métaux alcalins pouvant occuper les positions M et M' dans le composé 2° sont le sodium, le potassium et le lithium. Comme exemples de composés 2°, on peut citer l'oxydi-o-phénylène-dilithium, les phénoxyphényllithiums, l'oxydi-o-phénylènebis-(diéthyl-aluminium), le complexe formé par le triéthyl-aluminium et l'oxydi-o-phénylène-lithium, l'oxydi-o-phénylène-disodium, etc. Les mémoires de Oita et collab. (J. Amer. Chem. Soc. : 79, 339 (1957) et de Langham et collab. (J. Amer. Chem. Soc. : 63, 545 (1941) traitent ces composés.

Suivant le nouveau procédé, on opère généralement dans un liquide organique, de préférence un solvant hydrocarboné, mais on peut aussi opérer en l'absence d'un tel solvant. Le procédé donne d'excellents résultats dans un intervalle de température compris entre 50°C et 150°C, mais on préfère opérer entre 50°C et 90°C environ. De même, on peut faire varier considérablement la pression de réaction, depuis la pression atmosphérique jusqu'à une pression très élevée, pouvant atteindre 140 MPa ou davantage. Une particularité avantageuse de l'invention est que les pressions comprises entre 0,20 MPa et 7 MPa donnent d'excellents résultats, et qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des pressions extrêmement élevées, comme c'est souvent le cas avec les procédés connus. Le solvant liquide utilisé est avantageusement un de ceux qui servent de milieu liquide inerte pour la réaction.

L'invention est particulièrement intéressante pour préparer des polybutènes et du polystyrène et surtout du polypropylène très cristallins, bien qu'on puisse aussi l'utiliser pour polymériser d'autres hydrocarbures oléfiniques, notamment les hydrocarbures mono- $\alpha$ -oléfiniques contenant au moins cinq atomes de carbone et surtout ceux qui ne contiennent pas plus de douze atomes de carbone environ.

Le procédé de l'invention fournit facilement des polymères solides ayant des masses moléculaires supérieures à 1 000 et, généralement, supérieures à 10 000. On peut même facilement préparer des polymères ayant des masses moléculaires atteignant 1 000 000 ou davantage. On peut, suivant un procédé connu, régler ces masses moléculaires par introduction d'hydrogène dans le mélange de réaction, introduit séparément ou avec le monomère à polymériser. Ces polymères présentent des taux de cristallinité supérieurs à 85 % et généralement supérieurs à 90 %, comme le montre l'extraction par un solvant tel que l'hexane l'heptane, l'éther diéthylique, etc., solvant qui ne dissout que la fraction amorphe non cristalline.

Les nouveaux catalyseurs décrits ci-dessus conviennent parfaitement pour polymériser le propylène en polymère cristallin, très dense. Le polypropylène ainsi obtenu a un point de ramollissement supérieur à 155°C et une densité au moins égale à 0,90. La densité de ce polypropylène est généralement de l'ordre de 0,91 à 0,92.

On peut mouler ou extruder les polymères préparés suivant l'invention et on peut les utiliser pour fabriquer des plaques, des feuilles, des pellicules et un grand nombre d'objets moulés qui présentent une rigidité supérieure à ceux qu'on fabrique avec les polymères analogues préparés par les procédés à haute pression.

Le facteur limitant la température dans le nouveau procédé semble être la température de décomposition du catalyseur. Généralement, on opère entre 50°C et 90°C, mais on peut opérer à une température aussi élevée que 150 °C ou aussi basse que 0 °C, si on le désire. Il n'est généralement pas avantageux, ni économique, d'effectuer la polymérisation en-dessous de 50 °C. Il est facile de contrôler la réaction à des températures qui ne sont pas très supérieures à la température ambiante ce qui est avantageux au point de vue industrie. La pression utilisée est généralement juste suffisante pour maintenir le ou les monomères à polymériser à l'état liquide pendant la polymérisation, bien qu'on puisse utiliser une pression supérieure si on le désire. Généralement, on obtient cette pression au moyen du monomère lui-même, si bien que du monomère se dissout dans le solvant, au fur et à mesure que progresse la polymérisation.

On peut effectuer la polymérisation suivant l'invention, soit en discontinu, soit en continu. On préfère opérer en continu pour des raisons économiques et on obtient des résultats particulièrement bons dans les procédés continus dans lesquels un mélange à polymériser de composition constante est introduit progressivement, de façon continue, dans une zone de polymérisation et dans lesquels le mélange résultant de la polymérisation est retiré progressivement, de façon continue, de cette zone à une vitesse correspondante, ce qui permet de maintenir pratiquement constantes les concentrations relatives des différents constituants

dans la zone de réaction pendant toute la durée de l'opération. Ceci aboutit à la formation de polymères ayant une distribution extrêmement régulière et relativement étroite des masses moléculaires. Les polymères uniformes ainsi obtenus présentent des avantages particuliers, car ils ne contiennent pas les fractions notables de polymères de petite masse moléculaire ou de grande masse moléculaire qu'on rencontre généralement dans les polymères préparés par les réactions discontinues.

Dans un procédé continu de polymérisation, il est utile de stabiliser le mieux possible la température, à une valeur comprise dans l'intervalle qu'on estime le plus avantageux, afin d'obtenir une fabrication de régularité maximale. Puisqu'on a intérêt à utiliser une solution de monomère de concentration relativement élevée, on opère avantageusement sous une pression comprise entre 0,20 MPa et 7,0 MPa, obtenue en mettant le mélange de réaction sous pression au moyen du monomère lui-même à polymériser. La quantité de solvant à utiliser peut varier considérablement par rapport aux quantités de monomère et de mélange catalytique. On obtient les meilleurs résultats avec une concentration de catalyseur comprise entre 0,1 % et 2,0 % environ par rapport à la masse du solvant. La concentration du monomère par rapport au solvant peut également varier considérablement en fonction des conditions de la réaction : elle est comprise généralement entre 2 % et 50 % en masse. Quand on effectue la réaction en solution, il est avantageux que cette concentration soit comprise entre 2 % et 10 % environ, par rapport à la masse du solvant ; quand on effectue la réaction en suspension, il est préférable d'opérer à une concentration supérieure, atteignant 40 % ou même davantage. L'accroissement de la concentration du monomère augmente ordinairement la vitesse de la polymérisation ; néanmoins, il est habituellement peu recommandable d'opérer à des concentrations supérieures à 5 %-10 % en masse dans un procédé en phase uniquement liquide, parce que le polymère, en se dissolvant dans le milieu de réaction, rend celui-ci extrêmement visqueux.

Le rapport molaire du composé 2° au composé de métal de transition dans le nouveau système catalytique est généralement compris entre 0,1:1 et 12:1 environ, et plus avantageusement, entre 0,5:1 et 6:1 ; mais on peut utiliser des rapports molaires plus grands ou plus petits sans sortir de l'invention. La durée de la polymérisation peut varier à volonté et elle est habituellement comprise entre 30 mn et plusieurs heures dans les procédés discontinus. Dans les réactions en autoclave, les durées de contact vont généralement de une heure à quatre heures. Quand on opère en continu, la durée de contact dans la zone de polymérisation peut aussi être réglée à volonté ; dans certains cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser des durées de contact, c'est-à-dire des durées de réaction, notablement supérieures

à une demi-heure ou à une heure, car on peut effectuer un recyclage avec précipitation du polymère et renvoi du solvant et du catalyseur non utilisé vers la zone de chargement où on ajoute le catalyseur et introduit du monomère supplémentaire.

Le solvant organique, si on en utilise un, peut être un alcane ou un cycloalcane aliphatique, un composé hydroaromatique, une paraffine liquide de grande masse moléculaire, un mélange de paraffines liquides à la température de la réaction, un hydrocarbure aromatique ou un composé aromatique halogéné. La nature de ce solvant peut varier considérablement, les conditions essentielles étant qu'il soit liquide à la température choisie pour la réaction et qu'il soit relativement inerte. Il est avantageux d'utiliser un hydrocarbure liquide. On peut utiliser notamment l'éthylbenzène, un diéthylbenzène, un mono- ou dialcoylnaphtalène, le *n*-propane, le *n*-octane, l'isooctane, le méthylcyclohexane ou n'importe quel autre hydrocarbure liquide inerte bien connu. Il est avantageux de purifier les solvants utilisés dans l'invention avant de les introduire dans la réaction de polymérisation en les mettant en contact avec le catalyseur de polymérisation, ce qui élimine les traces d'impuretés nocives : on peut, par exemple, effectuer cette mise en contact au cours d'une distillation. Il est avantageux de mettre le catalyseur en contact d'une mono- $\alpha$ -oléfine polymérisable avant de procéder à cette purification.

Les polymères obtenus par le nouveau procédé, le propylène notamment, présentent des propriétés excellentes. Le polypropylène est pratiquement exempt de polymères élastiques ou huileux, si bien qu'il est inutile de le purifier par extraction pour en faire un produit marchand. Ce polypropylène présente une rigidité extrêmement élevée, résultant de son taux de cristallinité exceptionnel.

On sépare les polymères du catalyseur par les procédés usuels tels que le lavage à l'eau ou avec un alcool aliphatique inférieur, tel que le méthanol.

Les exemples suivants illustrent la préparation de composés utilisés dans l'invention. A ces exemples, on utilise les essais 1 et 2 décrits dans les mémoires de Gilman et collaborateurs ayant pour références : J. Amer. Chem. Soc. : 47, 2002 (1925) et 82, 1847 (1940). Ces essais sont des réactions colorées.

**Exemple 1.** — On agite à 35°C-40°C, sous azote, pendant 60 heures un mélange de 17,0 g (0,1 mole) d'éther diphenylique, dissous dans 100 ml d'éther éthylique anhydre, et 0,25 mole de *n*-butyllithium en solution à 15 % dans un mélange d'hexane et d'heptane. On substitue du benzène anhydre à l'éther éthylique en ajoutant 100 ml de benzène et en chassant par distillation l'éther éthylique et l'hexane, ainsi qu'une petite quantité de benzène pour garantir l'élimination totale de l'éther éthylique. On obtient finalement 90 ml de liquide, contenant environ 0,09 mole d'oxydo-*o*-phénylène-

dilithium. On vérifie sa structure par pyrogénéation, qui donne de l'acide 2,2'-oxy-dibenzoïque fondant à 220°C-225°C.

**Exemple 2.** — Dans un ballon à fond rond, de capacité 250 ml, muni d'un thermomètre, d'un entonnoir à brome, d'un réfrigérant à eau et d'un tube de séchage, on introduit 60 ml d'éther diphenylique, puis 0,1 mole de butyllithium, dissous dans un mélange de pentane et d'hexane, en agitant, et en maintenant la température à 50 °C, jusqu'à ce que tout le butyllithium ait réagi, c'est-à-dire quand l'essai 2 est négatif. Une petite quantité du produit est carbonatée, avec formation d'acide *o*-phénylbenzoïque, ce qui montre qu'on a préparé de l'*o*-phénoxyphényllithium.

En opérant de façon analogue, on obtient du *p*-phénoxyphényllithium par réaction du 4-bromophénoxy-benzène sur le butyllithium dans le benzène anhydre, ou encore du *m*-phénoxyphényllithium par réaction du 3-bromophénoxy-benzène sur le butyllithium dans le benzène anhydre.

**Exemple 3.** — On prépare l'oxydi-*o*-phénylènebis-(diéthylaluminium) par le procédé suivant. On fait réagir l'oxydi-*o*-phénylénelithium (0,05 mole) préparé à l'exemple 1 sur 12,05 g (0,1 mole) de chlorure de diéthylaluminium dans l'hexane anhydre à une température inférieure à 75°C. Il se forme un précipité légèrement brunâtre; on agite le mélange pendant environ 15 heures et on le filtre dans une enceinte à humidité fixée. On recueille 4,2 g de chlorure de lithium qu'on rejette. Le liquide donne une réaction positive à l'essai 1 et une réaction négative à l'essai 2. Le volume du liquide est alors environ 58 ml. Ce liquide renferme environ 0,05 mole d'oxydi-*o*-phénylènebis-(diéthylaluminium).

On peut préparer les homologues de ce composé à partir des homologues correspondants du monohalogénure de diéthylaluminium. Par exemple, on obtient l'oxydi-*o*-phénylènebis-(didécylaluminium) à partir de chlorure de didécylaluminium et d'oxydi-*o*-phénylénelithium.

**Exemple 4.** — On prépare de la façon suivante le complexe d'oxydi-*o*-phénylénedilithium et de triéthylaluminium. On fait réagir 0,05 mole d'oxydi-*o*-phénylénedilithium (préparé à l'exemple 1) sur 11,4 g (0,1 mole) de triéthylaluminium dans l'heptane anhydre, et il se forme un précipité très épais. On agite pendant 15 heures sous azote, et on filtre dans un récipient à l'abri de l'humidité. Le filtrat donne des résultats négatifs aux essais 1 et 2. Le solide obtenu forme des écailles de couleur crème et donne des résultats positifs à ces deux essais.

On obtient les homologues du composé ci-dessus à partir des homologues du triéthylaluminium. Par exemple, si on utilise du triisobutylaluminium, le produit obtenu est le complexe de triisobutylaluminium et d'oxydi-*o*-phénylénedilithium; si on utilise du triméthylaluminium, le produit obtenu

est le complexe de triméthylaluminium et d'oxydi-*o*-phénylène-dilithium.

**Exemple 5.** — On obtient l'oxydi-*o*-phénylène-disodium en faisant réagir de l'éther diphenylique (0,05 mole) sur 0,1 mole de butylsodium suivant le procédé de l'exemple 1. Ce produit donne des résultats positifs aux essais 1 et 2.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

**Exemple 6.** — Dans un autoclave de 310 ml, en acier inoxydable, on introduit 100 ml d'essence minérale sèche, 0,004 mole d'oxydi-*o*-phénylène-dilithium et 0,62 g (0,004 mole) de trichlorure de titane. On effectue ce chargement à l'intérieur d'une enceinte exempte d'humidité. On introduit ensuite dans l'autoclave 100 ml (51 g) de propylène liquide. On chauffe l'autoclave à 55°C, et la réaction devient exothermique. On maintient la température à 85 °C pendant une heure. Tout le propylène est transformé en polymère. On extrait le polypropylène ainsi obtenu au moyen d'un extracteur de Soxhlet à 110°C, pendant huit heures, au moyen d'éther *n*-butylique qui entraîne le polypropylène non cristallin. On évapore l'éther et on lave le polymère extrait à l'éthanol, puis à l'eau, et on le sèche dans une étuve à 50°C. On pèse l'extrait sec, et on trouve que la proportion de polymère ainsi extraite est 4,6 %. Le polymère cristallin obtenu a une viscosité inhérente dans la tétraline à 145°C égale à 3,9. Si on utilise comme catalyseur de l'*o*-phénoxyphényllithium, du *m*-phénoxyphényllithium ou du *p*-phénoxyphényllithium avec du trichlorure de titane, la fraction du polymère susceptible d'extraction ne dépasse pas 6,5 %.

**Exemple 7.** — On répète l'essai de l'exemple 6 en utilisant 0,004 mole d'oxydi-*o*-phénylène-disodium, 0,62 g (0,004 mole) de trichlorure de titane, dans 100 ml d'essence minérale sèche et 100 ml de propylène liquide. Le taux de polymérisation est 100 %; la fraction extraite est 6 % et la viscosité inhérente du polymère est 2,9 (mesurée dans la tétraline à 145°C).

Si on remplace le trichlorure de titane dans le catalyseur ci-dessus par du tétrachlorure de zirconium, du chlorure chromique, du pentoxyde de molybdène, de l'oxychlorure de vanadium, de l'oxychlorure de titane, du tétrabutoxytitane ou du dichlorure de diméthoxytitane, on obtient des bons rendements en polypropylène fortement cristallin. De même, on obtient des polymères fortement cristallins quand on utilise du butène-1, du pentène-1, du 4-méthyl-1-pentène, du styrène, de l'allyl-benzène ou du vinylcyclohexane comme monomère au lieu de propylène dans chacun des essais ci-dessus.

**Exemple 8.** — On opère comme à l'exemple 6 en utilisant 0,004 mole d'oxydi-*o*-phénylènebis-(diéthylaluminium), 0,62 g (0,004 mole) de trichlorure de titane dans 100 ml d'heptane sec et 100 ml de propylène liquide, le taux de polymérisation est 100 %, la fraction extraite est 4,9 %, et

la viscosité inhérente du polymère est 2,8 (dans la tétraline à 145°C). Si on utilise de l'oxydi-*o*-phénylènebis-(didécylaluminium), le taux de transformation est 100 %, et la fraction extraite 6,5 %.

**Exemple 9.** — On répète l'essai décrit à l'exemple 6 avec 0,004 mole de complexe de triéthylaluminium et d'oxydi-*o*-phénylène-dilithium, 0,62 g (0,004 mole) de trichlorure de titane dans 100 ml d'heptane sec et 100 ml de propylène liquide. Le taux de transformation est 100 % et la fraction extraite est 5,6 %. Si on utilise le complexe de triisobutylaluminium et d'oxydi-*o*-phénylène-dilithium avec du trichlorure de titane, le taux de transformation est 100 %, et la fraction extraite 6,4 %.

**Exemple 10.** — En opérant de façon analogue à l'exemple 6, on utilise un mélange catalytique d'oxydi-*o*-phénylènebis-(diéthylaluminium) et de trichlorure de titane avec 200 ml de 4-méthyl-1-pentène, sans solvant supplémentaire. Le taux de transformation est 100 %, et on obtient un polymère cristallin, fondant à 205°C et ayant une viscosité inhérente, mesurée dans la tétraline à 145°C, égale à 1,15. La fraction extraite est inférieure à 6 % en masse.

**Exemple 11.** — Les nouveaux catalyseurs de l'invention sont efficaces pour la copolymérisation des hydrocarbures  $\alpha$ -oléfiniques. Pour illustrer ceci, on utilise le mélange catalytique de l'exemple 10, en opérant comme à l'exemple 6, pour polymériser un mélange monomère contenant du propylène et du butène en proportion molaire 80:20. Le copolymère ainsi obtenu permet de préparer une pellicule résistante et transparente; sa viscosité inhérente, mesurée dans la tétraline à 145°C, est égale à 2,6 et la fraction susceptible d'extraction est égale à 6,5 % en masse.

On constate une activité catalytique analogue quand on utilise les mélanges catalytiques des exemples 6, 7 et 9 avec un mélange monomère formé de styrène et d'allylbenzène en proportions molaires 50:50.

**Exemple 12.** — On opère comme à l'exemple 6 avec un catalyseur formé de 0,004 mole d'oxydi-*o*-phénylène-dilithium et de 0,004 mole de trichlorure de titane, en utilisant le butadiène comme monomère. Le taux de transformation est 78 %, et le polymère obtenu est du *cis*-1,4-polybutadiène, comme le montre l'analyse infrarouge.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, choisis seulement à titre d'exemples.

#### RÉSUMÉ

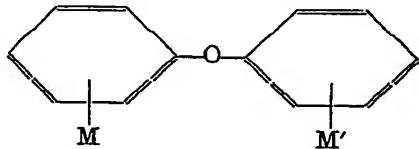
La présente invention a, notamment, pour objets :

1° Un procédé de polymérisation des hydrocarbures oléfiniques, contenant au moins trois atomes de carbone, en polymères solides, fortement cristallins, ledit procédé étant notamment remarquable par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons.

a. On effectue la polymérisation en présence d'une composition catalytique formée de :

1° Un composé d'un métal de transition d'un des groupes IV-b à VI-b de la Classification Périodique des Éléments et de :

2° Un composé de formule suivante :



dans laquelle M désigne :

- a. Un métal alcalin;
- b. Le groupe  $\text{AlR}_3$ ; ou
- c. Le groupe  $\text{Li,AlR}_3$  et  $\text{M}'$  désigne :
  - a. Un atome d'hydrogène ;
  - b. Un métal alcalin;
  - c. Le groupe  $\text{AlR}_2$ ; ou

d. Le groupe  $\text{Li,AlR}_3$ , R désignant un radical alcoyle;

b. Le composé 1° est un halogénure de titane;

c. L'hydrocarbure oléfinique à polymériser est le propylène et le composé 1° est le trichlorure de titane;

d. Suivant des modes particuliers de mise en œuvre de 1°c, le composé 2° est l'oxydi-*o*-phénylène-dilithium, l'*o*-phénoxyphényllithium, l'oxydi-*o*-phénylènebis-(diéthylaluminium) ou le complexe formé par le triéthylaluminium et l'oxydi-*o*-phénylène-dilithium;

2° A titre de produits industriels nouveaux, les mélanges des composés 1° et 2° définis sous 1°a.

Société dite :

EASTMAN KODAK COMPANY

Par procuration :

Cabinet LAVOIX